

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-112263

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池発電装置

⑯ 特 願 昭58-219385

⑰ 出 願 昭58(1983)11月24日

⑱ 発 明 者 土 居 邦 宏 神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社  
神戸製作所内⑲ 発 明 者 谷 口 哲 也 神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社  
神戸製作所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃料電池発電装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 脱硫器と改質器と転化器を備え燃料ガスを改質する改質装置と、この改質装置において生成された改質ガスから二酸化炭素を除去する二酸化炭素除去装置と、この二酸化炭素除去装置で精製された改質ガスと空気を供給して直流電力をとり出す燃料電池を備えてなる燃料電池発電装置。

(2) 二酸化炭素除去装置が、モレキュラーシーブを充填した吸着管である特許請求の範囲第1項記載の燃料電池発電装置。

(3) 二酸化炭素除去装置が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれかの水酸化物の水溶液を洗浄液とする吸収塔である特許請求の範囲第1項記載の燃料電池発電装置。

(4) 二酸化炭素除去装置が、エタノールアミン水溶液を洗浄液とする吸収塔である特許請求の範囲第1項記載の燃料電池発電装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の技術分野〕

この発明は、燃料電池発電装置に関するものであり、さらに詳しくは、天然ガス、ナフサ、液化石油ガス、液化プロパンガス等を燃料とし、脱硫器と改質器と転化器でなる改質装置を備えた燃料電池発電装置に関するものである。

## 〔従来技術〕

従来、この種の装置として第1図に示すものがあつた。図において、天然ガス、メタン、ナフサ、液化石油ガス、液化プロパンガス、コークス炉ガス等の燃料ガス1は脱硫器2を経て燃料電池冷却用の気水分離器7から供給される水蒸気3と共に改質器4に送られ、さらに改質器4の撻段に設けられ、改質器4を出たガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変換する転化器5に送られる。改質ガス6は再生熱交換器7、第1の水冷熱交換器8および第1の凝縮水分離器9を経て燃料電池11に導入される。余剰燃料12は第2の水冷熱交換器13、第2の凝縮水分離器14を経て改質器4の

加熱用バーナ15に供給される。第1、第2の凝縮水分離器9および14から凝縮水は水処理装置16で精製される。18は燃料電池冷却用の循環水ポンプ、10aは改質ガスである。

以上の構成により、燃料ガス1は改質ガス10aと混合され脱硫器2において、その含有する硫黄化合物が除去され、さらにスチーム・カーボン比が2.4以上になるように水蒸気ライン3から水蒸気が混合されて改質器4に導入される。ここで、燃料ガスは600~800℃に保持された改質触媒層で水蒸気改質反応により、一酸化炭素CO、二酸化炭素CO<sub>2</sub>および未反応の炭化水素を含む水素リッチな改質器出口ガスになる。次いで転化器5において、改質器出口ガス中のCOがCO<sub>2</sub>に変換されて低減し、改質ガス6となる。この改質ガス6は、再生熱交換器7、さらに第1の水冷熱交換器8で約90℃まで冷却される。改質ガス6から凝縮した水は、第1の凝縮水分離器9で除去される。次いで、再生熱交換器7で昇温された改質ガス10は燃料電池11の燃料として空気と反応して消費

され、直流電力を発生する。燃料電池11を出た余剰燃料12は第2の水冷熱交換器13で約50℃まで冷却され、凝縮水を第2の凝縮水分離器14で除去され、改質器4加熱用バーナ15の燃料として利用される。一方、凝縮水分離器9および14の凝縮水は水処理装置16に集められて、イオン交換樹脂層を通つて精製され、気水分離器17に送給される。この精製水は循環ポンプ18で燃料電池11に送給され、冷却に使用される。気水分離器17の気相水蒸気は改質反応用の水蒸気3として利用される。

従来の燃料電池発電システムは以上のように構成されていたので、改質ガス中の炭酸ガスが1%~1.8%と高く、燃料利用率を高くすると燃料極側の水素分圧の低下が著しく直流出力が低下した。また、余剰燃料中のCO<sub>2</sub>分率は凝縮水分離時には約50%となり凝縮水のpHが4以下となるため、凝縮水ラインの配管腐食が促進され、イオン交換樹脂への負荷も大きかった。さらに、改質器の加熱用燃料中に比熱の大きいCO<sub>2</sub>が含まれているの

で、より多くの燃料を必要とした。

#### 〔発明の概要〕

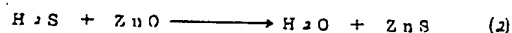
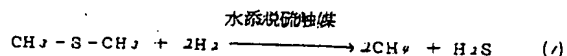
この発明は、上記のような従来のものの欠点を除去するためになされたもので、転化器と燃料電池の間に二酸化炭素除去装置を備えることにより、電極反応の効率向上と水処理ライン配管の腐食抑制、改質器昇温用燃料の低減を可能とする燃料電池発電装置を提供することを目的とするものである。

#### 〔発明の実施例〕

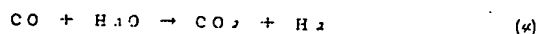
以下、この発明の一実施例を図2により説明する。ただし、第1図と同一符号で示した部分は同一ないし相当部分である。図において、第1の凝縮水分離器9を出て再生熱交換器7に入る改質ガスラインに二酸化炭素除去装置である吸着管19を挿設する。また、吸着管19を出て再生熱交換器7に入る手前で改質ガスに水蒸気を添加するための水蒸気導入管20を接続する。

次に動作について説明する。水素を含有する改質ガス10aと混合され400℃以上に昇温され

た燃料ガスは脱硫器2に導入される。脱硫器2では、水素脱硫触媒層と酸化亜鉛脱硫剤層を通つて、触媒中毒作用をもつ硫黄化合物を硫化亜鉛ZnSとして除去する。例えば硫化メチルの場合には、反応式(1)(2)のように表わされる。



硫黄化合物を除去された燃料ガスは水蒸気ライン3より水蒸気を混合されて改質器4に導入される。ここで、600~800℃に保持された改質触媒層を通り、下記の(3)(4)式にしたがつて改質され、CO、CO<sub>2</sub>および未反応の炭化水素を含む水素リッチなガスとなる。



この改質器出口ガスは熱交換されて降温され、転化器5に導入される。後処理ガス量が多い場合には、高温転化器、次いで低温転化器を通し、被

処理ガス量が少ない場合には低温転化器のみを用いて(4)式の反応を徹底させる。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が低減された改質ガス6は、再生熱交換器7、第1の水冷熱交換器8を通過して約50℃まで冷却され改質ガス6中の水分が低減される。次いで、モレキュラーシーブ4Aが充填された吸着管19において、水分および二酸化炭素が吸着除去される。50℃における水の飽和蒸気圧は925mmHg、吸着管19内のガス圧力4% - 0のとき水分は24.3%である。交流1000kHz発生に用いる吸着管入口ガス量と組成は概念設計結果によると、下表のようになる。

ガス量	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub> +CO
48.5kg-mol/H	76.3%	12.5%	24.3%	1.77%

したがって水分は21.2kg/H、CO<sub>2</sub>は41.6kg/Hとなる。CO<sub>2</sub>の50℃におけるモレキュラーシーブの平衡吸着量は濃度1%のとき約10重量パーセントである。CO<sub>2</sub>に比べ水分の方が吸着されやすいことを考慮してCO<sub>2</sub>を1%まで低下させるのに必要なモレキュラーシーブ量(41.6÷

た余剰燃料は改質器加熱用バーナの燃料として使用される。このガスの組成は下表のように可燃性ガスの割合が高く、同伴ガス量が少ないので燃料ガスの昇温が容易である。

H <sub>2</sub>	CO+CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
85.4%	9.2%	~4%	~1.4%

なお、上記実施例では、二酸化炭素除去装置として吸着剤を利用した場合について説明したが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液やエタノールアミン水溶液をCO<sub>2</sub>の吸収液とする吸収塔方式であつてもよいことはいうまでもない。

#### 〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば燃料電池に導入される同伴ガスであるCO<sub>2</sub>を吸着剤あるいは吸収液で除去するようにしたので、燃料電池反応用の改質ガスのH<sub>2</sub>濃度が以前の67%から83%に増大し、電池反応が容易となる。また、電池反応で生成した水分を凝縮させて回収する際、改質

ガス1÷0.68≒4120L/H、0.68(充填比重)の1.2倍の25m<sup>3</sup>を充填した(2)の吸着管を併設し、1時間毎に交互に再生、吸着を行なう。再生時の熱源には電池で生成する余剰スチームを利用する、吸着管19で水分、CO<sub>2</sub>を低減された改質ガスは水蒸気導入管20より約14%になるように水蒸気を添加されて燃料電池11に入り直流電力を発生する。この改質ガスの組成は下表のようである。

ガス量	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub> +CO
44.47kgmol/H	83.1%	0.87%	14%	20.3%

CO<sub>2</sub>を低減しない場合の改質ガス中のH<sub>2</sub>は約67%で水素利用率72.5%程度であるが、CO<sub>2</sub>を低減させた上記組成の場合には水素利用率72.5%なら電極反応の水素分圧が高くなるので出力電圧が向上し、電池効率が高くなる。また燃料電池11を出た余剰燃料12からのドレイン水は約4%のCO<sub>2</sub>ガス(CO<sub>2</sub>を低減しない場合は50%)と接触するのでドレイン水のpHはCO<sub>2</sub>を低減しない場合のように4以下にはならない。脱水され

燃料量および電池における消費水素量が同じであればCO<sub>2</sub>濃度は従来50%であつたものが4%程度となりドレイン水のpHもより中性に近づくので、ドレイン水配管の腐食が抑制されると同時に、ドレイン水の精製に用いられるイオン交換樹脂への負荷量も低減できる。

さらに、余剰燃料の可燃成分は約94%と高くなるので、燃焼ガスの昇温が容易となり改質器の負荷追従性能の向上が計れる等、実用上のメリットが大きい。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は従来装置の系統図、第2図はこの発明の一実施例の系統図である。

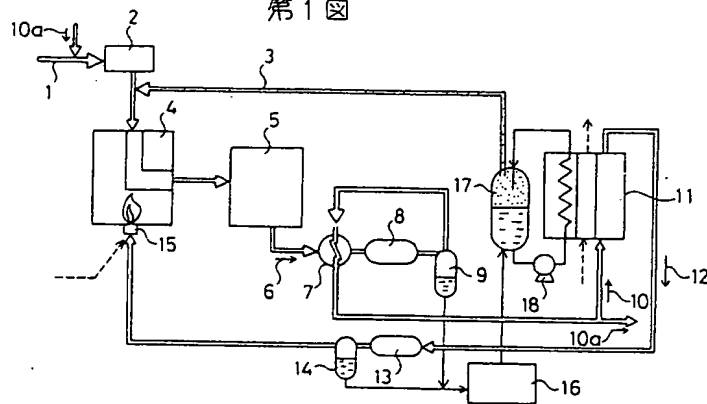
2・・・脱硫器、4・・・改質器、5・・・転化器、7・・・再生熱交換器、8・・・第1の水冷熱交換器、9・・・第1の凝縮水分離器、11・・・燃料電池、13・・・第2の水冷熱交換器、14・・・第2の凝縮水分離器、16・・・水処理装置、17・・・気水分離器、19・・・吸着管、20・・・水蒸気導入管。

なお、各図中、同一符号は同一又は相当部分を

示す。

代理人 曾 我 道 照

第1図



第2図

